

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2003年 3月12日

出願番号

Application Number:

特願2003-067288

[ST.10/C]:

[JP2003-067288]

出願人

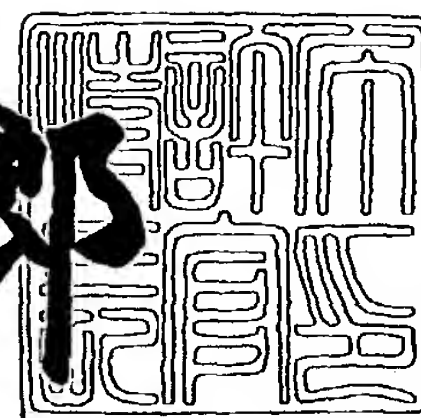
Applicant(s):

花王株式会社

2003年 6月30日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3051306

【書類名】 特許願

【整理番号】 030182

【提出日】 平成15年 3月12日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 A61K 7/00

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都墨田区文花 2 - 1 - 3 花王株式会社研究所内

 【氏名】 猪股 幸雄

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都墨田区文花 2 - 1 - 3 花王株式会社研究所内

 【氏名】 菅原 智

【発明者】

 【住所又は居所】 和歌山県和歌山市湊 1 3 3 4 花王株式会社研究所内

 【氏名】 辻 誠

【特許出願人】

 【識別番号】 000000918

 【氏名又は名称】 花王株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100104499

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 岸本 達人

 【電話番号】 03-5524-2323

【選任した代理人】

 【識別番号】 100108800

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 星野 哲郎

 【電話番号】 03-5524-2323

【選任した代理人】

 【識別番号】 100101203

特2003-067288

【弁理士】

【氏名又は名称】 山下 昭彦

【電話番号】 03-5524-2323

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 131935

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0209535

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 紫外線防御化粧料

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 次の (A) ~ (C) :

(A) 一次粒子の平均粒子径が $0.001 \sim 0.1 \mu\text{m}$ であり、紫外線防御能及び可視光の透過性を有する微粒子金属酸化物、

(B) 平均の大きさが $0.1 \mu\text{m} \sim 1 \mu\text{m}$ 、平均の厚みが $0.01 \mu\text{m} \sim 0.2 \mu\text{m}$ の薄片状酸化亜鉛、及び

(C) 平均粒子径が $1 \sim 5 \mu\text{m}$ で、微粒子金属酸化物を内包したポリマー粒子を含有する紫外線防御化粧料。

【請求項 2】 前記成分 (A) および (C) に含まれる微粒子金属酸化物に対して、成分 (B) の薄片状酸化亜鉛を $0.05 \sim 0.4$ の質量比で含有する、請求項 1 に記載の紫外線防御化粧料。

【請求項 3】 前記成分 (C) を構成するポリマーが、Fedorsの方法により計算した溶解度パラメータが 8.9 未満のビニルモノマーと、架橋剤を重合して得られるポリマーである、請求項 1 又は 2 に記載の紫外線防御化粧料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、高い紫外線防御効果、特に高い長波長紫外線防御効果を有し、且つ透明性および使用感に優れた紫外線防御化粧料に関する。

【0002】

【従来の技術】

地表に届く太陽光線の紫外線は、長波長紫外線 UVA ($320 \sim 400 \text{ nm}$) および中波長紫外線 UVB ($280 \sim 320 \text{ nm}$) に分けられ、さらに、UVA は UVAII ($320 \sim 340 \text{ nm}$) と UVAI ($340 \sim 400 \text{ nm}$) に分けられる。UVB は、短時間で肌に紅斑や浮腫などの炎症 (サンバーン) を起こさせ、そのあと数日後に色素沈着を引き起こすサントンの作用があり、さらに、皮膚の老化、発ガンの原因にもなり得るとされている。一方、UVA は、表皮に存在

する淡色のメラニン色素を濃色のメラニン色素に変化させ、皮膚を黒くする即時黒化を引き起こすとともに、肌のハリや弾力の低下の原因となるとされている。

【 0 0 0 3 】

これら紫外線を防御するために、紫外線を効率よく吸収する有機系紫外線吸収剤や紫外線を散乱させる紫外線防御粉体を配合した日焼け止め化粧料が用いられている。UVBに対する防御については、特にUVB防御効果を示す指標であるSPF値を向上させ、同時に化粧料として要求されている肌に塗布したときの透明性も維持するために、種々の検討がなされている。例えば、紫外線防御粉体と有機系紫外線吸収剤を特定の比率で組み合わせたり、また粒子径の小さい紫外線防御粉体を均一に分散させることで、紫外線防御効果を有しながら、かつ肌に塗布したときの透明性を向上することができる。しかしながら、化粧料として要求される透明性を向上させると、長波長UVA、特にUVA Iに対する防御効果は不十分となる傾向がある。つまり、十分なUVA防御効果を得るために、粒子径の小さい紫外線防御粉体や有機系紫外線吸収剤を多量に配合すると、きしみ感やべたつきなどの原因となり、使用感が低下する。

そこで、紫外線防御効果を高め、さらに使用感も良好にする試みとして、紫外線防御効果を有し且つ化粧料等に配合したときの使用感の良い複合粉体が検討されている。例えば、特許文献1には、平均粒子径0.003~0.1 μm の金属酸化物を内包させた樹脂粉体を乳液化粧料に配合した化粧料が開示されている。

【 0 0 0 4 】

また、別の試みとして、複数の粉体を組み合わせて用いることで、紫外線防御効果と使用感の両方を兼ね備えた化粧料が検討されている。例えば、特許文献2には、酸化亜鉛を内包した粒子径0.01~10 μm のシリカ、粒子径0.001~0.10 μm の超微粒子酸化チタン、及び粒子径0.001~0.10 μm の超微粒子酸化チタンが付着した板状タルク、マイカおよび／またはセリサイトとからなる無機粉体を配合した化粧料が開示されている。

しかしながら、これら金属酸化物を内包させた樹脂粉体の単独、あるいはこれに超微粒子酸化チタンを組み合わせただけでは、期待する十分なUVA防御効果と使用感および透明性を兼ね備えた化粧料を得ることはできない。

【 0 0 0 5 】

【特許文献 1】

特開平 9 - 2 0 8 4 3 7 号公報

【特許文献 2】

特開平 9 - 2 3 5 2 1 7 号公報

【 0 0 0 6 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、高い紫外線防御効果、特に高い長波長紫外線防御効果を有し、透明性が高く、且つ使用感のよい紫外線防御化粧料を提供することにある。

【 0 0 0 7 】

【課題を解決するための手段】

本発明者は、UVBからUVAIIまでの広範囲の紫外線防御効果及び可視光の透過性を有する微粒子金属酸化物と、粒子形状が薄片状で、UVAIIから可視光に近いUVAIの散乱効果の高い酸化亜鉛と、微粒子金属酸化物を内包したポリマー粒子の三種の粉体を組み合わせて用いることにより、効率よく紫外線防御効果を向上させることができ、しかも塗布時の透明性が高く、さらには使用感が良好である紫外線防御化粧料が得られることを見出した。

すなわち、本発明は、(A) 一次粒子の平均粒子径が $0.001 \sim 0.1 \mu\text{m}$ であり、紫外線防御能及び可視光の透過性を有する微粒子金属酸化物と、(B) 平均の大きさが $0.1 \mu\text{m} \sim 1 \mu\text{m}$ 、平均の厚みが $0.01 \mu\text{m} \sim 0.2 \mu\text{m}$ である薄片状酸化亜鉛、及び(C) 平均粒子径が $1 \sim 5 \mu\text{m}$ で、微粒子金属酸化物を内包したポリマー粒子を含有する紫外線防御化粧料を提供するものである。

【 0 0 0 8 】

【発明の実施の形態】

本発明の紫外線防御化粧料に用いられる 3 種類の粉体のうち、第 1 の粉体は、一次粒子の平均粒子径が $0.001 \sim 0.1 \mu\text{m}$ であり、紫外線防御能及び可視光の透過性を有する微粒子金属酸化物（以下、微粒子酸化物とする）である。ここで一次粒子の形状は、真球状のもののほか、楕円形のものも含み、また粒子の表面に凹凸を有するもの等を含み、真球状でない場合は、粒子径の長径と短径の

比が3以下であるものである。また、紫外線防御能を有するとは、領域が280～400nmの範囲の紫外線、特に280～340nmのUVB、UVAIIを吸収または散乱する効果を有することをいう。さらに、可視光の透過性を有するとは、粉体5質量%をシリコンに分散させた分散液を、 $1\text{mg}/\text{cm}^2$ の塗布量で皮膚に塗布したときに白残りしない透明性を有することであり、好ましくは、粉体10質量%シリコン分散液においても白残りしない透明性を有することである。

【0009】

微粒子酸化物の一次粒子の平均粒子径は、塗布時の使用感の点から0.001 μm 以上とし、更に0.005 μm 以上、特に0.01 μm 以上とすることが好ましい。また、該平均粒子径は、化粧料を塗布したときの透明性の点から0.1 μm 以下とし、更に0.08 μm 以下、特に0.06 μm 以下とすることが好ましい。なお、本発明において、特に指定のない限り、平均粒子径は、電子顕微鏡写真で測定した粒子径の平均値をいう。

【0010】

本発明の微粒子酸化物は、UVBからUVAIIの広範囲を吸収又は散乱する効果を有する金属酸化物である。特に、紫外線を吸収又は散乱する効果が高い点から酸化亜鉛、酸化チタン、及び酸化セリウムから選択される1種又は2種以上であることが好ましい。

微粒子酸化物の市販品としては、例えば、微粒子酸化亜鉛としては、FINE X-25、FINE X-50、FINE X-75（以上、堺化学（株））；MZ 500シリーズ、MZ 700シリーズ（以上、テイカ（株））ZnO-350（以上、住友大阪セメント（株））等が挙げられる。微粒子酸化チタンとしては、TTO-55シリーズ、TTO-51シリーズ（以上、石原産業（株））；JRシリーズ、JAシリーズ（以上、テイカ（株））等が挙げられる。また、微粒子酸化セリウムとしては、ニッキ社あるいはセイミケミカル社から販売されている高純度酸化セリウムが含まれる。このうち特に酸化亜鉛又は酸化チタンであることが好ましい。

【0011】

また、微粒子酸化物の表面は、化粧品中での分散性を高め、その紫外線防御効果および透明性を向上するために、通常化粧品用粉体に施されている表面処理をしているものを用いることが好ましい。

表面処理の方法としては、メチルヒドロジェンポリシロキサン、ジメチルポリシロキサン、シリコーン樹脂等による処理、アニオン活性剤、カチオン活性剤等の界面活性剤による処理、ナイロン、ポリメチルメタクリレート、ポリエチレン、テフロン（登録商標）、ポリアミノ酸等の高分子による処理、パーフルオロ基含有化合物、レシチン、コラーゲン、金属石鹸、親油性ワックス、多価アルコールの部分エステル化物または完全エステル化物等による処理方法が挙げられる。

微粒子酸化物の処理量は、紫外線防御効果の点から、微粒子酸化物に対して0.1～20質量%、特に1～10質量%とすることが好ましい。

【0012】

更に、微粒子酸化物は、粉末そのもの、油剤分散物、水分散物等、化粧品に配合したときに分散性が良好であればいかなる状態で提供されてもよい。油剤分散物又は水分散物として配合する際は、微粒子酸化物の粉体をあらかじめ高分散させてあるものを用いる方が、紫外線防御効果及び可視光の透過性がより高くなり、結果として化粧品の紫外線防御効果及び透明性が向上するため、これら微粒子酸化物の高分散物（以下、微粒子高分散体とする）を用いるか、又は微粒子高分散体と粉末状の微粒子酸化物とを組み合わせる用いることが好ましい。

微粒子高分散体としては、例えば、特開平8-12961号公報、特開平9-100112号公報、特開平11-131048号公報、特開平2000-290156号公報などに記載の超微粒子分散体が挙げられる。

【0013】

本発明の紫外線防御化粧品に用いられる形状の異なる粉体のうち、第2の粉体は、平均の大きさが0.1 μ m～1 μ m、平均の厚みが0.01 μ m～0.2 μ mの薄片状酸化亜鉛である。このような薄片状酸化亜鉛を用いることにより、特に長波長UVAI（340nm～400nm）での散乱効果が高いために、良好な紫外線防御効果を示すものである。

ここで、薄片状酸化亜鉛の平均の大きさ及び平均の厚みとは、それぞれ電子顕微鏡写真で測定した面積方向の平均粒子径及び平均厚みである。

【0014】

平均の大きさは、凝集して分散性を低下させない点から $0.1\ \mu\text{m}$ 以上とし、透明性及び紫外線吸収性が高い点から $1\ \mu\text{m}$ 以下とするが、更に $0.1\ \mu\text{m} \sim 0.8\ \mu\text{m}$ 、特に $0.2\ \mu\text{m} \sim 0.7\ \mu\text{m}$ であることが好ましい。平均の厚みは、薄片状形態が崩れにくい点から $0.01\ \mu\text{m}$ 以上とし、使用感が良好な点から $0.2\ \mu\text{m}$ 以下とするが、更に $0.01\ \mu\text{m} \sim 0.1\ \mu\text{m}$ 、特に $0.01\ \mu\text{m} \sim 0.05\ \mu\text{m}$ であることが好ましい。

薄片状酸化亜鉛のアスペクト比は透明性を高くする点から 3 以上であることが好ましく、更に 5 以上であることが好ましく、特に 7 以上であることが好ましい。ここで、アスペクト比は、平均の大きさ／平均の厚みにより求められる値をいう。

【0015】

本発明の薄片状酸化亜鉛としては、さらに、+2 価以上の金属元素を亜鉛 100 モルに対して $0.005 \sim 1.0$ モル含有することにより、透明性を向上させた薄片状酸化亜鉛が好ましい。ここで「含有する」状態としては、+2 価以上の金属元素が母粒子となる薄片状酸化亜鉛の表面又はその内部に結合・保持されている状態が好ましい。

+2 価以上の金属元素としては、鉄、ジルコニウム、カルシウム、ゲルマニウム、マンガン、マグネシウム、イットリウム等を挙げることができ、これらは 1 種又は 2 種以上を組み合わせる用いることができる。これらのなかでも紫外線の防御効果が高いことから、鉄、ジルコニウム、マグネシウムが好ましい。また、これらの金属元素を組み合わせる使用する場合には、ジルコニウムと鉄、ジルコニウムとマグネシウム、鉄とマグネシウム、鉄とカルシウム、マグネシウムとゲルマニウムの組み合わせが好ましい。

【0016】

+2 価以上の金属元素の含有量は、紫外線防御性の向上の点から、薄片状酸化亜鉛粉末の亜鉛量 100 モルに対して 0.005 モル以上とし、 0.01 モル以

上であることが更に好ましい。また、良好な紫外線防御性の点から 1.0 モル以下とし、0.5 モル以下であることが更に好ましい。なお、+2 価以上の金属元素の含有量は、含有金属元素を溶解する酸またはアルカリ溶液に粉末を溶解し、I P C 発光分析等により求めることができる。

【0017】

また、薄片状酸化亜鉛の表面は、化粧料中での分散性を高めるために、表面処理をしているものを用いることが好ましい。表面処理の方法としては、前記微粒子金属酸化物の表面処理に用いられる方法と同様の方法を用いることができる。薄片状酸化亜鉛の表面処理剤による処理量は、良好な紫外線防御効果を得る点から、薄片状酸化亜鉛に対して 0.1 ~ 20 質量%、特に 1 ~ 10 質量%とすることが好ましい。

【0018】

本発明の薄片状酸化亜鉛としては、例えば、特開平 1 - 1 7 5 9 2 1 号公報、特開平 1 - 2 3 0 4 3 1 号公報、特開平 8 - 1 2 5 2 6 号公報、特開平 9 - 1 3 7 1 5 2 号公報等に記載の薄片状酸化亜鉛が挙げられる。

【0019】

本発明の紫外線防御化粧料に用いられる第 3 の粉体は、微粒子金属酸化物を内包したポリマー粒子（以下、内包ポリマー粒子とする）である。内包ポリマー粒子は、ポリマーを主体とするマトリクス中に微粒子金属酸化物が包み込まれた構造を持つ粒子であり、微粒子金属酸化物を内包することにより紫外線防御効果を有し、且つ使用感の良好なものである。使用感の点から内包ポリマー粒子の粒子径は 1 μ m 以上が好ましく、また十分な紫外線防御効果を得るためには 5 μ m 以下が好ましい。粒子の形状は、特に限定されるものではないが、使用感に優れるため球状が好ましい。

【0020】

内包される微粒子金属酸化物としては、紫外線防御効果が高いものであれば限定はされないが、特に酸化亜鉛、酸化チタン、酸化セリウムの 1 種又は 2 種以上であることが好ましい。また、その平均粒子径は、紫外線防御能及び内包ポリマーの透明性を高める点から、0.5 μ m 以下が好ましく、0.1 μ m 以下がさら

に好ましく、 $0.0001 \sim 0.1 \mu\text{m}$ が特に好ましい。ここで微粒子酸化物の平均粒子径は、動的光散乱法（大塚電子：ELS-8000）で測定される体積平均粒子径である。内包ポリマー粒子中の微粒子金属酸化物の含有率（内包率）は、 $10 \sim 90$ 質量% が好ましく、 $10 \sim 50$ 質量% がさらに好ましく、 $15 \sim 50$ 質量% が特に好ましい。

【0021】

また、微粒子金属酸化物は、ポリマー中での分散性が良くなるとともに、内包ポリマー粒子の表面上に存在しても、ポリマー同士が凝集するのを防ぐとともに紫外線防御能が高くなるため、シリコン及び／又はフッ素化合物で被覆することにより、表面が疎水化されたものが好ましい。

表面処理剤としては、例えば、メチルヒドロジェンポリシロキサン、ジメチルポリシロキサン、特開平5-3395182号公報や特開平7-196946号公報に記載のヒドロキシ基、ハロゲン原子、網の水素基、又はアルコキシ基等を有する反応性アルキルポリシロキサン、特開平6-23262号公報に記載のフッ素含有ヒドロジェンポリシロキサン等が挙げられる。これらは、必要に応じて加熱等を行い、微粒子金属酸化物と反応させることができる。また、市販されているシリコン及び／又はフッ素化合物で被覆された微粒子金属酸化物を用いることができる。

シリコン及び／又はフッ素化合物の被覆量は、微粒子金属酸化物100質量部に対して $0.1 \sim 20$ 質量部が好ましく、 $1 \sim 10$ 質量部がさらに好ましい。

【0022】

金属酸化物を内包するポリマーとしては、様々な有機ポリマーを用いることが可能であり、好ましくは1種又は2種以上のビニルモノマーから合成したポリマーである。

ビニルモノマーとしては、微粒子金属酸化物の分散性を高くする点から、溶解度パラメータが 8.9 未満のものが好ましい。ここで、溶解度パラメータとは、Fedorsの方法[R.F.Fedors. Polyme.Eng.Sic., 14, 147(1974)]により計算された値 δ (cal/cm^3)^{1/2} 値（以下、SP値ともいう）である。

【0023】

溶解度パラメータが8.9未満のビニルモノマーとしては、フッ素化されていてもよい炭素数8以上（より好ましくは炭素数8～40）の直鎖又は分岐鎖アルキル基を有するアルキル（メタ）アクリレート、さらに好ましくは、フッ素化されていてもよい炭素数10～22の直鎖若しくは分岐鎖のアルキル基を有するアルキル（メタ）アクリレート、分子鎖の片末端にラジカル重合性基を有するジメチルポリシロキサン化合物が挙げられる。ここで、（メタ）アクリレートとは、アクリレート又はメタクリレートを意味する。具体例としては、オクチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、ミリスチル（メタ）アクリレート、パルミチル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート、イソステアリル（メタ）アクリレート、ベヘニル（メタ）アクリレート、炭素鎖6以上の2-（パーフルオロアルキル）エチル（メタ）アクリレート等が挙げられる。

【0024】

また、本発明の効果を損なわない限り、スチレン、メタクリル酸メチル等の溶解度パラメータが8.9以上のビニルモノマーを共重合してもよい。溶解度パラメータが8.9未満のビニルモノマーは、全モノマー及び後述する架橋剤の合計100質量部に対して25質量部以上であることが好ましく、40質量部以上であることが更に好ましく、99.9質量部以下が好ましく、97質量部以下が更に好ましく、90質量部以下が特に好ましい。

【0025】

さらに、内包ポリマー粒子は、表面皮膜を物理的及び化学的に強固にするために溶解度パラメータが8.9未満のビニルモノマーから合成する際に架橋剤を用いて重合し、内包ポリマー粒子とすることが好ましい。

架橋剤として、少なくとも2個のラジカル重合性基（反応性不飽和基）を分子中に有する架橋性ビニル化合物が挙げられる。

【0026】

少なくとも2個のラジカル重合性基を有する架橋性ビニル化合物としては、

(1) エチレングリコール（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリエチ

レングリコール（メタ）アクリレート、1, 3-ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、1, 4-ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、1, 6-ヘキサジオール（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、1, 10-デカンジオールジ（メタ）アクリレート、プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート等の（メタ）アクリレート残基を2つ以上有する多価アルコールの（メタ）アクリル酸エステル化合物；（2）N-メチルアリルアクリルアミド、N-ビニルアクリルアミド、N, N-メチレンビス（メタ）アクリルアミド、ビスアクリルアミド酢酸等のアクリルアミド化合物；（3）ジビニルベンゼン、ジビニルエーテル、ジビニルエチレン尿素等のジビニル化合物；（4）ジアリルフタレート、ジアリルマレート、ジアリルアミン、トリアリルアミン、トリアリルアンモニウム塩、ペンタエリスリトールのアリルエーテル化体、分子中に少なくとも2個のアリルエーテル単位を有するスクロースのアリルエーテル化体等のポリアリル化合物；（5）ビニル（メタ）アクリレート、アリル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシ-3-アクリロイルオキシプロピル（メタ）アクリレート等の不飽和アルコールの（メタ）アクリル酸エステル等が挙げられる。

【0027】

架橋剤は、内包ポリマー粒子中の全モノマー及び架橋剤の合計100質量部に対して、0.1質量部以上が好ましく、3質量部以上がさらに好ましく、10質量部以上が特に好ましい。上限は75質量部以下が好ましく、60質量部以下がさらに好ましく、40質量部以下が特に好ましい。

【0028】

本発明に用いる内包ポリマー粒子は、例えば、微粒子金属酸化物、モノマー及び架橋剤等を分散混合する工程1と、その後、懸濁重合又は乳化重合する工程2により製造される。

【0029】

工程1において、微粒子金属酸化物、モノマー成分及び架橋剤との質量比は、

微粒子金属酸化物／モノマー成分と架橋剤の合計量＝25／75～90／100が好ましい。モノマーの分散には、分散効率を上げるために、必要に応じて有機溶媒を加えてもよい。この有機溶媒としては、例えば、直鎖又は環状の飽和炭化水素系溶剤、直鎖又は環状の不飽和炭化水素系溶剤、エステル系有機溶剤、直鎖又は環状のポリジメチルシロキサン等が挙げられる。分散には、ホモジナイザー、高圧ホモジナイザー、超音波分散機、アトライターミル、ボールミル、サンドミル等の分散機を用いることができる。

必要に応じて工程2で添加する分散・乳化剤を工程1で添加してもよい。添加する場合は、微粒子金属酸化物100質量部に対して、分散・乳化剤を1～30質量部添加することが好ましい。

【0030】

工程2においては、工程1で得られた分散液と、水、重合開始剤、分散・乳化剤を混合し、乳化又は懸濁させた後、重合させる。懸濁重合又は乳化重合のための分散・乳化剤としては、アニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤等の低分子界面活性剤；高分子分散剤；難水溶性無機塩等が挙げられる。分散・乳化剤は、工程1で得られた分散液100質量部に対して、0.1～20質量部添加することが好ましい。

重合開始剤としては、反応系に応じて決められるが、パーオキサイド系開始剤、有機又は無機過酸もしくはその塩、アゾビス系化合物の単独或いは還元剤との組み合わせによるレドックス系のものが挙げられる。重合開始剤は、モノマー及び架橋剤の合計量に対して0.1～5質量部が好ましい。重合開始温度は、20～95℃が好ましく、時間は、3～48時間が好ましい。重合後、内包ポリマー粒子をろ過や遠心分離等で固液分離し、必要に応じて水洗を行い、通常の手段によって粉体として単離することができる。また、必要に応じて凝析物の解砕を行う。

【0031】

紫外線防御効果が高く使用感のよい内包ポリマー粒子としては、例えば、シリコンで表面処理をした微粒子金属酸化物を溶解度パラメータが8.9未満のビニルモノマー中に分散させ、懸濁重合により得たものが挙げられる。

【0032】

本発明において、第一の微粒子金属酸化物と第三の内包ポリマー粒子に含まれる微粒子金属酸化物の総量と、第二の薄片状酸化亜鉛との配合比は、UVAに対する十分な防御効果と、化粧料として塗布時の白さが強くなく十分な透明性を確保する兼ね合いから、微粒子金属酸化物の総量に対して、薄片状酸化亜鉛が0.05～0.4の質量比であることが好ましい。さらに、0.05～0.2であることが好ましい。

【0033】

このように、粒子形状が略粒状でUVBからUVAIIの広範囲にわたる紫外線防御能及び可視光の透過性を有する微粒子金属酸化物と、薄片状でUVAIIから可視光に近いUVAIの散乱効果の高い酸化亜鉛、および微粒子金属酸化物を内包したポリマー粒子を組み合わせる用いることにより、効率よく紫外線防御効果を向上させることができ、しかも透明性と使用感に優れた化粧料を得ることができる。

【0034】

本発明の化粧料において、更に有機紫外線吸収剤を配合することにより、紫外線防御効果をより高めることができる。

用いられる有機紫外線吸収剤としては、特に限定されず、油溶性、水溶性のいずれも好適に使用することができる。

【0035】

油溶性の紫外線吸収剤としては、安息香酸系のもの、アセトラニリック酸系のもの、サリチル酸系のもの、桂皮酸系のもの、ベンゾフェノン系のものが含まれる。安息香酸系紫外線吸収剤としては、安息香酸系のものとして、パラアミノ安息香酸（以下、PABAと略す）、グリセリルPABA、エチルジヒドロキシプロピルPABA、N-エトキシレートPABAエチルエステル、N-ジメチルPABAエチルエステル、N-ジメチルPABAブチルエステル、N-ジメチルPABAアミノエステル、オクチルジメチルPABA等が；アセトラニリック酸系のものとして、ホモメンチル-N-アセチルアントラニレート等が挙げられる。サリチル酸系紫外線吸収剤としては、アミルサリチレート、メンチルサリチレー

ト、ホモメンチルサリチレート、オクチルサリチレート、フェニルサリチレート、ベンジルサリチレート、p-イソプロパノールフェニルサリチレート等が挙げられる。桂皮酸系紫外線吸収剤としては、オクチルシンナメート、エチル-4-イソプロピルシンナメート、エチル-2, 4-ジイソプロピルシンナメート、メチル-2, 4-ジイソプロピルシンナメート、プロピル-p-メトキシシンナメート、イソプロピル-p-メトキシシンナメート、イソアミル-p-メトキシシンナメート、2-エチルヘキシル-p-メトキシシンナメート、2-エトキシエチル-p-メトキシシンナメート、シクロヘキシル-p-メトキシシンナメート、エチル- α -シアノ- β -フェニルシンナメート、2-エチルヘキシル- α -シアノ- β -フェニルシンナメート、グリセリルモノ-2-エチルヘキサノイルジパラメトキシシンナメート等が挙げられる。ベンゾフェノン系紫外線吸収剤としては、2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシ-4, 4'-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシ-4'-メチルベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、4-フェニルベンゾフェノン、2-エチルヘキシル-4'-フェニルベンゾフェノン-2-カルボキシレート、2-ヒドロキシ-4-n-オクトキシベンゾフェノン、4-ヒドロキシ-3-カルボキシベンゾフェノン等が挙げられる。更に上記以外に、3-(4'-メチルベンジリデン)-d1-カンファー、3-ベンジリデン-d1-カンファー、ウロカニン酸エチルエステル、2-フェニル-5-メチルベンゾキサゾール、2, 2'-ヒドロキシ-5-メチルフェニルベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5-t-オクチルフェニル)ベンゾトリアゾール、ジベンザラシン、ジアニソイルメタン、4-メトキシ-4'-t-ブチルジベンゾイルメタン、5-(3, 3-ジメチル-2-ノルボニリデン)-3-ペンタン-2-オン、特開平2-212579号公報記載のベンゼン-ビス-1, 3-ジケトン誘導体、特開平3-220153号公報記載のベンゾイルピナコロン誘導体等が挙げられる。

【0036】

水溶性の紫外線吸収剤としては、ジエタノールアミンp-メトキシシンナメー

ト、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン-5-スルホン酸ナトリウム、テトラヒドロキシベンゾフェノン、メチルヘルペリジン、3-ヒドロキシ-4-メトキシ桂皮酸ナトリウム、フェノラ酸ナトリウム、2-フェニルベンズイミダゾール-5-スルホン酸（ユーソレックス、メルク社）、ウロカニン酸等や、セイヨウノコギリソウ、アロエ、ビロウドアオイ、ゴボウ、サルビア等の動植物のエキスで、紫外線吸収作用をもつもの等が挙げられる。

【0037】

化粧品中における紫外線吸収剤の配合量は、剤型等により異なるが、紫外線防護効果を高める点から全組成中に0.1～25.0質量%であることが好ましく、0.5～10.0質量%であることがさらに好ましい。紫外線吸収剤の配合量は、上記範囲内であれば、紫外線防御効果が充分に高まると共に、油性感が強くなることなく使用感も良好であり好ましい。

【0038】

また、本発明の化粧品には通常化粧品用に用いられている成分、例えば、液体油、固形脂（ワックス）、半固形油、アルコール類、水、保湿剤、水溶性高分子、油溶性高分子、高分子ラテックス、各種界面活性剤、薬剤、植物抽出液、セラミド類、血行促進剤、冷感剤、制汗剤、殺菌剤、皮膚賦活剤、pH調整剤、増粘剤、酸化防止剤、防腐剤、香料等を使用できる。

【0039】

本発明の化粧品は、紫外線防御性を付加した各種の化粧品、例えば、スキンケア化粧品、メイクアップ化粧品、頭髮化粧品等として用いられる。また、本発明の剤型は、粉末状、粉末固形状、水中油型乳化状、ローション状、油性固形状、油性液状、ペースト状、多層状、ゲル状等が挙げられる。特に、メイクアップ化粧品としては、日焼け止め化粧品、ファンデーション、白粉、化粧下地、頬紅、口紅、コンシーラー、アイ製品等が挙げられる。

【0040】

【実施例】

以下、実施例により本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれらにより限定されるものではない。

【 0 0 4 1 】

(評価方法)

(1) 紫外線防御効果

S P F アナライザー (O p t o m e t r i c s 社) を用いて化粧料の S P F 値を測定し、以下の基準で示した。

[U V B 防御効果評価基準] :

○ ; S P F 値が 3 5 以上。

△ ; S P F 値が 3 0 以上 3 5 未満。

× ; S P F 値が 3 0 未満。

[U V A 防御効果評価基準] :

○ ; T (U V A) が 1 8 % 未満。

△ ; T (U V A) が 1 8 % 以上 2 0 % 未満。

× ; T (U V A) が 2 0 % 以上。

ここで、T (U V A) は次式 :

【 0 0 4 2 】

【数 1】

$$T(UVA)(\%) = \frac{\sum_{320}^{400} T_{\lambda} \times \Delta \lambda}{\sum_{320}^{400} \Delta \lambda}$$

T λ : 波長 λ における透過率 (%)、Δ λ : 測定波長間隔

【 0 0 4 3 】

により定義される。

(2) 透明性 (塗布時の白さ)

S P F アナライザー (O p t o m e t r i c s 社) を用いて化粧料の全透過光スペクトルを測定し、4 5 0 n m の波長における透過率の値から、以下の基準で示した。

○ : T (450nm) が 5 5 % 以上。

△ : T (450nm) が 4 5 % 以上 5 5 % 未満。

× : T (450nm) が 4 5 % 未満。

【 0 0 4 4 】

(3) 使用感

化粧料を肌に塗布した際の使用感を、専門パネラー5名により、きしみ感、べたつき感がなく心地よい：3点、ややきしみ感あるいはべたつき感が感じられる：2点、きしみ感あるいはべたつき感が感じられる：1点としての3段階評価を行い、その平均値を下記基準で評価した。

<評価基準>

○：2.8点以上

△：2.5点以上2.8点未満

×：2.5点未満

【 0 0 4 5 】

(実施例1、2、比較例1～5)

表1に示す組成で液状紫外線防御化粧料を下記の製法にて調製した。得られた化粧料について、紫外線防御効果、透明性（塗布時の白さ）、および使用感について評価を行った。評価結果を合わせて表1に示す。

【 0 0 4 6 】

なお、実施例で用いた内包ポリマーは、以下の手順で製造した。

<微粒子酸化亜鉛内包ポリマーの製造>

シリコーン処理酸化亜鉛MZ-507S（テイカ（株））60gを、ラウリルメタクリレート（SP値8.7）45g、エチレングリコールジメタクリレート45g中で3時間攪拌した後、ラウロイルパーオキサイド3gを加えた。イオン交換水1500gにラウリル硫酸ナトリウム20gを溶解し、前述の酸化亜鉛スラリーに加え分散した。次いで、該分散液を2000mLのセパラブルフラスコに仕込み、窒素置換後、200r/minで攪拌しながら、70℃まで上昇し、70℃で10時間、さらに80℃まで上昇し、80℃で10時間窒素置換雰囲気かで重合を行なった。重合終了後、遠心分離にて固体を集め、水で洗浄し、凍結乾燥後、ジェットミルで解砕して酸化亜鉛を内包したポリマー粒子を得た。得られた酸化亜鉛を内包したポリマー粒子は、粒子径が2μm、酸化亜鉛の内包率40質量%のものである。

【 0 0 4 7 】

＜液状紫外線防御化粧料の製法＞

成分（５）～（７）を混合し、この中にデイスパーを用いて成分（８）中によく分散させた粉体（１）～（４）を添加し、さらに成分（９）及び（１０）を加えて均一にすることにより化粧料を製造した。

【 0 0 4 8 】

【表 1】

表 1

成分（質量％）		実施例		比較例				
		1	2	1	2	3	4	5
1	シリコン被覆微粒子酸化亜鉛 *1	7	3	10			8	7
2	薄片状酸化亜鉛 *2	1	1		10			1
3	酸化亜鉛内包ポリマー粒子	5	5			25	5	
4	微粒子酸化亜鉛・酸化チタンシリコン分散液 (28%) *3		14					
5	ポリメチルシロキサン・メチルシリロキサン共重合体 *4	1	1	1	1	1	1	1
6	パラメチル桂皮酸 2-エチルヘキシル	3	3	3	3	3	3	3
7	ジメチルシリロキサン (6cs)	9	9	9	9	9	9	9
8	メチルシロキサン (5 員環)	30	30	30	30	30	30	30
9	エタノール (55v/v%)	9.5	9.5	9.5	9.5	9.5	9.5	9.5
10	精製水	バランス	バランス	バランス	バランス	バランス	バランス	バランス
合計		100	100	100	100	100	100	100
評価	UVB 防御効果	○	○	×	×	×	△	△
	UVA 防御効果	○	○	×	×	△	×	△
	透明性	○	○	○	△	△	○	○
	使用感	○	○	×	×	△	○	×

*1: FINEX-50 (一次粒子の平均粒子径 $0.02\mu\text{m}$ 、堺化学 (株)) の表面をシリコーン処理した粉体

*2: 特開平 8-12526 号公報、合成例 2 (平均の大きさ $0.6\mu\text{m}$ 、平均の厚み $0.02\mu\text{m}$)

*3: 特開 2000-290156 号公報の実施例 1 に準じて製造したもの

*4: シリコン SH3775C (東レ・ダウコーニング・シリコン)

【 0 0 4 9 】

本発明品である実施例 1 は、UVA 及び UVB の紫外線防御効果、透明性、および使用感のいずれにも優れるものであった。また、微粒子金属酸化物の一部を微粒子高分散体に置き換えた本発明品である実施例 2 においても、UVA 及び UVB の紫外線防御効果、透明性、および使用感のいずれにも優れるものであった。

一方、微粒子金属酸化物、薄片状酸化亜鉛、及び微粒子金属酸化物内包ポリマー粒子のいずれか一つしか含まないもの、薄片状酸化亜鉛を含まないもの、又は

内包ポリマー粒子を含まない比較例 1～5 は、UVB 防御効果、UVA 防御効果、透明性、使用感のいずれか若しくは全てに劣るものであった。

【 0 0 5 0 】

【発明の効果】

本発明の化粧料は、特定の平均粒子径を有しUVBからUVAIIの紫外線防御効果及び可視光の透過性を有する微粒子金属酸化物と、UVAIIから可視光に近いUVAIの散乱効果の高い薄片状酸化亜鉛と、UV防御効果が高く使用感のよい特定粒子径の微粒子金属酸化物内包ポリマー粒子を、組み合わせて用いることにより、高い紫外線防御効果、特に高い長波長紫外線防御効果を有し、透明性が高く、且つ使用感も良好である。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高い紫外線防御効果、特に高い長波長紫外線防御効果を有し、且つ透明性が高く使用感の良好な紫外線防御化粧料を提供する。

【解決手段】 (A) 一次粒子の平均粒子径が $0.001 \sim 0.1 \mu\text{m}$ であり、紫外線防御能及び可視光の透過性を有する微粒子金属酸化物と、(B) 平均の大きさが $0.1 \mu\text{m} \sim 1 \mu\text{m}$ 、平均の厚みが $0.01 \mu\text{m} \sim 0.2 \mu\text{m}$ である薄片状酸化亜鉛、及び(C) 平均粒子径が $1 \sim 5 \mu\text{m}$ で、微粒子金属酸化物を内包したポリマー粒子を含有する紫外線防御化粧料である。

【選択図】 なし

特2003-067288

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000000918]

1. 変更年月日 1990年 8月24日
[変更理由] 新規登録
住 所 東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号
氏 名 花王株式会社
2. 変更年月日 2003年 4月18日
[変更理由] 名称変更
住 所 東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号
氏 名 花王株式会社